

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft allgemein die Herstellung von
räumlichen, insbesondere von räumlich komplexen Strukturen
bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren,
wie sie auch unter dem Begriff „pulverbasiertes
generative rapid prototyping“ oder „solid free from
10 fabrication (SFF) Verfahren bekannt sind. Solche
pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren
sind beispielsweise unter den Bezeichnungen 3D-
Lasersintern, 3D-Laserschmelzen oder 3D-Drucken bekannt.
- 15 Die Erfindung bezieht sich im Besonderen auf ein Pulver
zur Verwendung in einem solchen Verfahren, sowie auf
Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung eines solchen
Pulvers.
- 20 Heute bekannte, in der Regel computergesteuerte additive,
automatische Verfahren zur Herstellung von Formkörpern
komplexer Struktur arbeiten mit Schüttungen aus pulvrigen
Werkstoffen, die schichtweise an bestimmten Stellen bzw.
Bereichen so weit erhitzt werden, dass ein Aufschmelz-
25 bzw. Versinterungsprozess stattfindet. Zum Heizen wird in
der Regel ein vorzugsweise programmgesteuerter
Laserstrahl oder - bei Verwendung metallischer Pulver-
Werkstoffe - ein energiereicher Elektronenstrahl
verwendet.
- 30 Inzwischen sind verschiedene Pulver für diese Technologie
entwickelt worden, wobei diesbezüglich beispielsweise auf
die Dokumente DE 101 22 492 A1, EP 0 968 080 B1, WO
03/106146 A1 oder DE 197 47 309 A1 im Bereich der
35 Kunststoffpulver oder auf die WO 02/11928 A1 im Bereich
der metallischen Pulver verwiesen werden kann.

- Damit der Formgebungsprozess problemlos mit hoher Prozessstabilität durchgeführt werden kann, benötigt man Pulverteilchen, die sich durch ein besonders gutes
- 5 „Fließverhalten“ beim Auftragen der Pulverschicht auszeichnen, was dadurch sichergestellt wird, dass die Pulverteilchen möglichst kugelförmig mit möglichst glatter Oberfläche ausgebildet werden.
- 10 Bislang hat sich im Besonderen der Werkstoff Polyamid, insbesondere ein höher vernetztes Polyamid, wie PA 11 oder PA 12 für das eingangs beschriebene Verfahren durchgesetzt.
- 15 Allerdings bleibt mit diesem Pulvermaterial das Einsatzspektrum der damit hergestellten Formkörper beschränkt. Man hat deshalb bereits verschiedentlich versucht, die Pulver zu modifizieren, um die mechanischen Eigenschaften des Formkörpers zu verbessern. Ein Ansatz
- 20 wurde darin gesehen, das Thermoplast-Pulver mit Glaskügelchen oder mit Aluminium-Flocken zu versetzen.

Mit den Glaskügelchen bleibt zwar eine gute Fließfähigkeit erhalten, aber die erzielbaren

25 Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sind begrenzt. Es ist zwar eine Versteifung des Materials möglich (Steigerung des E-Moduls), aber die Zugfestigkeit lässt sich nicht nennenswert steigern, und die erzielbaren Verbesserungen müssen mit einer Versprödung

30 des Materials erkauft werden. Noch stärker ausgeprägt ist diese Problematik bei Verwendung der Aluminium-Flocken.

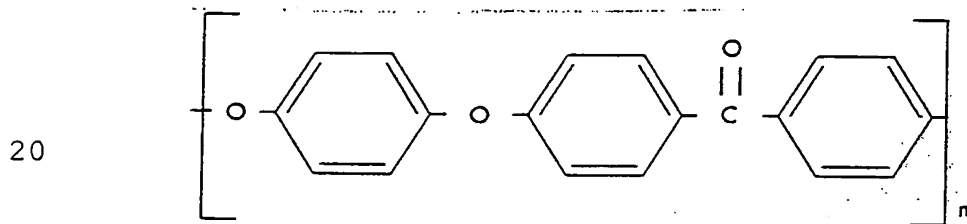
Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch

35 selektives Sintern oder Schmelzen von pulverförmigen Materialien so zu verbessern, dass unter Beibehaltung der

grundsätzlichen Konzeption der Maschine Formkörper mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften herstellbar sind.

5 Diese Aufgabe wird durch ein neues Pulver nach den Ansprüchen 1 bzw. 2, sowie durch die Verfahren zur Herstellung derartiger Pulver nach den Ansprüchen 14, 15, 20 bzw. 25 gelöst.

10 Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung (Anspruch 1) werden die im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylen-Oxy-1,4-Phenylen-
15 Carbonyl-1,4-Phenylen nach folgender Formel:



gebildet.

25 Dieses lineare, aromatische Polymer, das unter der Bezeichnung „PEEK“ von der Firma Victrex vermarktet wird, ist in der Regel semikristallin und zeichnet sich durch physikalische Eigenschaften, aus, die den bislang bei SLS-Verfahren eingesetzten Werkstoffen in jeder Beziehung
30 weit überlegen sind. Nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und E-Modul sind um ein Vielfaches besser als bei herkömmlichen PA-Pulvern. Es kommt hinzu, dass die thermische Stabilität dieses Werkstoffs so gut ist, dass die aus diesem Werkstoff nach
35 dem SLS-Verfahren hergestellten Bauteile sogar dort

eingesetzt werden können, wo bislang selbst
faserverstärkte Kunststoffe überfordert waren.

Die Erfinder haben erkannt, dass dieses Material unter
5 Heranziehung eines geeigneten Verfahrens, insbesondere
durch die Verfahren der Ansprüche 14, 20 und/oder 25 zu
weitestgehend glatten und kugelförmigen Pulverpartikeln
verarbeitbar ist, die somit eine ausreichend gute
Fließfähigkeit des Pulvers garantieren, damit die
10 einzelnen Schichten mit größtmöglicher Präzision
aufgetragen werden können.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Pulver
bereitgestellt, mit einem ersten in Form von im
15 Wesentlichen sphärischen Pulverteichen vorliegenden
Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und
zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden
und/oder verstärkenden Fasern. Der Matrix-Werkstoff kann
dabei ein Kunststoff oder ein Metall sein. Es wurde durch
20 Untersuchungen festgestellt, dass sich dann, wenn der
Volumenanteil der Fasern - abhängig von der
Faserlängenverteilung - beschränkt bleibt, beispielsweise
auf maximal 25%, vorzugsweise auf bis zu 15%, besonders
bevorzugt auf bis zu 10%, die Fließfähigkeit des Pulvers
25 gut beherrschen lässt. Die Versuchsergebnisse zeigen,
dass sich mit PA12 als Matrix-Material bereits mit 10
Vol% Faseranteil (Carbonfasern) eine dreifache
Steifigkeit und eine 50%ige Erhöhung der Zugfestigkeit
ergibt.

30 Zur weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
ist der Faseranteil zu vergrößern. Erfindungsgemäß wird
das Pulver mit höherem Faservolumenanteil unter
Heranziehung der Herstellungsverfahren nach den
35 Ansprüchen 14, 15, 20 bzw. 25 hergestellt, wodurch es
gelingt die Fasern in den Matrix-Werkstoff einzubetten,

- und zwar vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind. Auf diese Weise bleibt das Handling des Pulvers weitgehend unbeeinflusst vom Volumenanteil des Fasermaterials. Es
- 5 kann mit PA12 als Matrix-Material und mit einem Volumenanteil der Carbonfasern von 30% eine Steigerung der Zugfestigkeit um 300% und eine Steigerung des E-Moduls um den Faktor 9 erzielt werden.abhängig von
- 10 Wenn als Matrix-Werkstoff ein thermoplastischer Kunststoff verwendet wird, können erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Material schon dann erzielt werden, wenn anstelle der Fasern Flocken verwendet werden,
- 15 solange deren Abmessungen eine vorzugsweise vollständige Einbettung in die Pulverteilchen zulassen. Dieser Aspekt wird ausdrücklich in den Gegenstand der Erfindung einbezogen.
- 20 Wenn der Matrix-Werkstoff von einem Kunststoffwerkstoff gebildet ist, wählt man die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern aus.
- Grundsätzlich kann das Pulver in allen bislang
- 25 verarbeiteten Qualitäten hergestellt sein, wobei die Pulverteilchen einen mittleren Durchmesser d_{50} im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 μm haben können. Die Breite der Korngrößenverteilung sollte möglichst eng sein, damit die Fließfähigkeit nicht zu
- 30 stark beeinträchtigt wird.
- Der Matrix-Werkstoff von allerdings auch von einem metallischen Werkstoff gebildet sein. An den Herstellungsverfahren der Pulverteilchen mit
- 35 eingebetteten Fasern nach den Ansprüchen 15, 20 bzw. 25 ändert sich grundsätzlich nichts.

Ein metallisches Matrix-Material wird vorzugsweise mit Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern kombiniert.

5

In diesem Fall beträgt vorteilhafter Weise die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen zwischen 10 und 100, vorzugsweise zwischen 10 und 80 µm. Mit dem Wert d50 ist dasjenige Maß der Korngröße gemeint, das von 50%
10 der Pulverteilchen unter- und von 50% der Pulverteilchen überschritten wird.

Die Faserlängenverteilung wird so gewählt, dass ein möglichst geringer Prozentsatz der Fasern aus der
15 Oberfläche der beim Schmelzsprühen oder Sprühtrocknen entstehenden Partikel herausragen. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass die mittlere Länge L50 der Fasern maximal dem Wert der mittleren Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen entspricht.

20

Ein erstes vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, ist Gegenstand des Anspruchs 14. Mit diesem Verfahren lassen sich in Abhängigkeit von den veränderbaren
25 Prozessparametern im Wesentlichen sphärische Pulverteilchen erzeugen, die sich zwar aus einer Vielzahl kleinerer Partikel zusammensetzen, jedoch eine ausreichend sphärische und glatte Oberfläche aufweisen, um bei rapid prototyping Verfahren problemlos verwendet
30 werden zu können.

Dieses Verfahren kann gleichermaßen vorteilhaft in Anwesenheit einer zweiten Phase in Form einer verteilenden oder verstärkenden Faser durchgeführt
35 werden. Als flüssige Phase der Suspension kommen alle Flüssigkeiten in Betracht, die eine gleichmäßige

Verteilung der Mikropulver-Partikel und optional der verstärkenden Phase erlauben. Ein weiterer relevanter Aspekt bei der Auswahl der Flüssigkeit ist die Eigenschaft, dass sie schnell und rückstandslos verdampft oder verdunstet.

Vorzugsweise wird bei diesem Verfahren, soweit der Matrix-Werkstoff aus der Gruppe der Thermoplaste gewählt ist, Mikropulver mit einer mittleren Korngröße d_{50} zwischen 3 und $10\mu\text{m}$, vorzugsweise $5\mu\text{m}$ und optional Fasern, vorzugsweise mit einer mittleren Länge L_{50} von 20 bis $150\mu\text{m}$, vorzugsweise von 40 bis $70\mu\text{m}$ verwendet. Der Wert L_{50} bezeichnet diejenige Länge, die von 50% der Fasern über- und von 50% der Fasern unterschritten wird.

Für den Matrix-Werkstoff Metall gibt Anspruch vorteilhafte Abmessungen der Teilchen an.

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvers ist Gegenstand des Anspruchs 20. Es ist hauptsächlich für thermoplastische Werkstoffe interessant, jedoch grundsätzlich auch für metallische Materialien anwendbar. Der Schritt des Kühlens ist bei thermoplastischen Werkstoffen unabdingbar, damit das Material so weit versprödet wird, dass es mahlbar ist. Vorteilhafter Weise erfolgt das Kühlen mittels flüssigem Stickstoff. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 22 bis 24.

Eine dritte Alternative des Herstellungsverfahrens ist das sogenannte Schmelzsprühen gemäß Anspruch 25, welches ebenfalls für metallische und thermoplastische Materialien anwendbar ist. Wichtige Prozessparameter zur Einstellung der gewünschten Korngrößenverteilung sind: Temperatur der Schmelze; Viskosität und Oberflächenspannung der Schmelze; Düsendurchmesser;

Geschwindigkeit, Volumenstrom, Druck und Temperatur des Gasstroms.

5 Vorzugsweise erfolgt die Zerstäubung der Schmelze in einem Heißgasstrahl.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Pulver, das unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar ist, lässt sich der Anwendungsbereich von Bauteilen oder Formteilen, die mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierter generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, generiert worden sind, deutlich erweitern. Mit der Erfindung kann somit erstmals ein
15 derartiges schichtaufbauendes Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen Formkörpern mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen herangezogen werden. Denn bislang waren die mechanischen Eigenschaften des Materials so gering, dass
20 selbst mit versteifenden Strukturen eine Anwendung in thermisch und/oder mechanisch anspruchsvollen Bereichen nicht möglich war.

25 Nachstehend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Es zeigen:

30 Figur 1 eine Prinzipskizze zur Darstellung des Funktionsprinzips des schichtaufbauenden Verfahrens;

Figur 2 die Einzelheit II in Figur 1;

35 Figur 3 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach einer ersten Ausführungsform;

Figur 4 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung;

- 5 Figur 5 eine schematische Ansicht eines Pulvers gemäß einer weiteren Variante der Erfindung;

Figur 6 die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach Figur 5 entsprechend einer
10 Ausführungsform;

Figur 7 die schematische Darstellung eines anderen Verfahrens zur Herstellung des Pulvers nach Figur 5 ;

- 15 Figur 8 die schematische Ansicht eines Ausschnitts eines Bauteils, welches unter Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvers herstellbar ist; und

Figur 8A die Einzelheit VIII in Figur 8.
20

In Figur 1 ist schematisch dargestellt, wie ein Bauteil mittels schichtaufbauender Verfahren hergestellt wird. Man erkennt, dass auf eine in einen Bauraum stufenweise absenkbare Plattform 10 sukzessive Pulverschichten 12-1, 12-2, ... 12-n der Dicke S aufgebracht werden. Nach dem
25 Aufbringen einer Lage werden die Partikel 18 (siehe Figur 2) von einem Energiestrahл aus einer Energiequelle 16 an gezielten Bereichen selektiv auf- oder angeschmolzen, wodurch die in der Figur schraffiert angedeuteten
30 Bereiche 14 entstehen, welche hierdurch Bestandteil des herzustellenden Bauteils werden. Die Plattform wird anschließend um die Schichtdicke S abgesenkt, woraufhin eine neue Pulverschicht der Schichtdicke S aufgebracht wird. Der Energiestrahл überstreicht erneut eine
35 vorgegebene Fläche, wodurch die entsprechenden Bereiche aufgeschmolzen und mit den in der vorhergehenden Lage

aufgeschmolzenen Bereichen verschmolzen bzw. verbunden werden. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Pulverblock mit eingebettetem Formkörper komplexer Struktur. Der Formkörper wird aus dem
5 Pulverblock entfernt und in der Regel manuell von anhaftendem oder angesintertem Restpulver gereinigt.

Die Schichtdicke wird - je nach Anwendungsgebiet - zwischen 20 und 300 µm gewählt, wobei - wie aus Figur 2
10 ersichtlich - die Mehrzahl der Pulverteilchen 18 einen Korndurchmesser D von etwa 1/3 der Schichtstärke S haben.

Herkömmlich ist das Pulver von einem Thermoplasten, beispielsweise PA 11 oder PA 12 gebildet, wodurch die
15 mechanische Festigkeit der Formkörper begrenzt bleibt, was durch den kleinen E-Modul im Bereich von 1,4 GPa und die geringe Zugfestigkeit im Bereich von 40 bis 50 MPa bedingt ist.

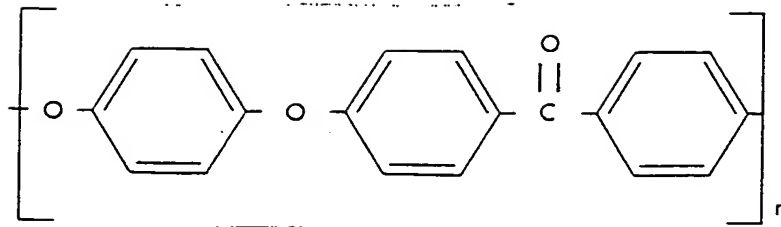
20 Zur Herstellung von Formkörpern mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften gibt die Erfindung verschiedene Ansätze, die im Folgenden näher beschrieben werden:

25

Ausführungsform 1:

Das Pulver hat einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18) vorliegenden Matrix-
30 Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylen-Oxy-1,4-Phenylen-Carbonyl-1,4-Phenylen der allgemeinen Formel

35



5 gebildet ist.

Ein solcher Werkstoff ist beispielsweise unter dem Handelsnamen „PEEK“ von der Firma Victrex Plc. zu beziehen. Die Werkstoffeigenschaften liegen bei einer
10 Zugfestigkeit von über 90 MPa und einem E-Modul im Bereich von über 3,5 GPa (gemäß ISO 527). Außerdem zeichnet sich dieser Werkstoff durch eine extrem gute Temperaturstabilität aus, so dass die aus ihm gebauten
15 Formteile auch in thermisch äußerst anspruchsvollen Bereichen eingesetzt werden können.

Die Herstellung von Pulverteilchen aus diesem Material erfolgt vorzugsweise nach einem der folgenden Verfahren:

- 20 1. Sprühtrocknen
2. Aufmahlen; und
3. Schmelzsprühen

Sprühtrocknen

25 Hierzu wird - wie aus Figur 3 ersichtlich - zunächst eine Suspension mit in eine flüssige Phase, wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch 20 eingerührtem Matrix-Mikropulver 22 erstellt. Die Teilchen des Matrix-
30 Mikropulvers 20 haben Abmessungen, die wesentlich unter der Teilchengröße DP des herzustellenden Pulverteilchens 30 liegen. Dabei ist im Verhältnis auf eine gleichmäßige Durchmischung der Phasen zu achten.

35 Die Suspension wird durch eine nicht näher dargestellte Düse versprüht, wodurch sich Matrix-Mikropulver

enthaltende Tröpfchen 32 bilden. Die flüssige Phase 26, im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser Phase garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt der Tröpfchen.

5

Anschließend wird - beispielsweise in einer nachgeschalteten Heizstrecke - der flüchtige Anteil 26 der Tröpfchen 32 verdampft und/oder verdunstet, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate 30 zurück bleiben.

10 Diese Agglomerate 30 bilden die im späteren schichtaufbauenden Verfahren zu verwendenden Pulverpartikel. Dementsprechend werden die Prozessparameter des Verfahrens so gewählt, dass die Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung erzeugt
15 werden.

Aufmahlen:

Ein alternatives Verfahren besteht darin, dass der
20 Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat von etwa 3 mm Korngröße bezogen werden kann, zu einem geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

Dabei wird zunächst das grobe Granulat auf eine
25 Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung erfolgt beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. In diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in einer Stiftmühle aufgemahlen werden. Das gemahlene Pulver
30 wird schließlich - vorzugsweise in einem Windsichter - entsprechend einem zu erreichenden vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei bei
35 weiterer Kühlung erfolgen.

Damit das aufgemahlene Pulver eine ausreichend glatte und vorzugsweise sphärische Oberfläche erhält, ist es von Vorteil, das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von
5 Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, zu unterziehen.

Schmelzsprühen:

10 Eine dritte Verfahrensvariante der Herstellung von Feinpulver aus aromatischem Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon, besteht darin, dass ein Schmelzsprühverfahren angewendet wird.

15 Dabei wird das Material in einem Tiegel aufgeschmolzen, der einen Anschluss zu einer Sprühdüse hat, mit der das Material zerstäubt wird.

Dabei verlassen kleine Tröpfchen die Düse. Aufgrund der
20 Oberflächenspannung des Werkstoffs nehmen diese Tröpfchen im Wesentlichen sphärische Form an. Wenn die Tröpfchen anschließend durch eine Kühlstrecke bewegt werden, erstarren sie in dieser sphärischen Form, so dass Pulver in der für das schichtaufbauende Verfahren erwünschten
25 Qualität vorliegt.

Vorzugsweise verwendet man zum Zerstäuben Heissgas. Mittels eines sogenannten Pebble-Heaters wird das Heißgas erzeugt, das zum Versprühen, das heißt zum Zerstäuben des
30 aufgeschmolzenen Materials herangezogen wird

In der Regel wird dem Versprüh-Verfahrensschritt ein Sichtvorgang nachgeschaltet, um Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum zu
35 erhalten.

Ausführungsform 2:

5 Es wurde - wie schematisch in Figur 4 gezeigt - Pulver
mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen
Pulverteilchen 118 vorliegenden Anteil, der von einem
Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem
weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder
10 verstärkenden Fasern 140. Der Matrix-Anteil kann von
einem Metall oder einem thermoplastischen Kunststoff
gebildet sein.

Es wurde folgendes Versuchsbeispiel durchgeführt:

15 PA12-Pulver mit einer Korngrößenverteilung mit d50 von
etwa 50 µm wurde mit 10 Vol% Carbonfasern zweier
unterschiedlicher Typen mit einer mittleren Faserlänge
L50 von etwa 70 µm und einer Faserdicke von 7µm
20 vermischt. Das so gewonnene Pulver konnte auf
handelsüblichen rapid prototyping Maschinen zu
fehlerlosen Formkörpern verarbeitet werden.

Die mechanischen Eigenschaften des auf der Basis dieses
25 Pulver/Fasergemischs nach dem schichtaufbauenden
Verfahren hergestellten Probekörpers konnten gegenüber
einem keine Fasern enthaltenden Bauteil erheblich
verbessert werden. Im Einzelnen konnte der E-Modul auf
über 3,8 GPa und die Zugfestigkeit auf etwa 70 MPa
30 gesteigert werden.

Diese Versuchsergebnisse wurden Ergebnissen mit Bauteilen
gegenübergestellt, die durch Spritzgießen von mit Fasern
vermishtem PA12 erhalten wurden, wobei die der
35 Spritzgießmasse beigegebenen Fasern in gleicher
Volumenkonzentration und gleicher Größenverteilung

vorlagen. Die Meßergebnisse zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der nach dem schichtaufbauenden Verfahren gewonnenen Bauteile denjenigen der spritzgegossenen Bauteile in keiner Weise
5 nachstehen. Der E-Modul konnte sogar beim gesinterten Körper noch gesteigert werden.

Wenngleich der Anteil an Fasern im Feinpulver - abhängig von der mittleren Korngröße und deren Verteilung variiert
10 werden kann, kann er in der Regel nicht ohne Probleme über 25% angehoben werden. Um dennoch weiter verbesserte Materialeigenschaften realisieren zu können, bietet sich die dritte Ausführungsform der Erfindung an.

15 Ausführungsform 3:

Gemäß der dritten Ausführungsform, die schematisch in Figur 3 verdeutlicht ist, wird ein Pulver geschaffen, das wesentlich höhere Faseranteile, nämlich von über 30 Vol %
20 enthält und das dennoch so beschaffen ist, dass es aufgrund seiner guten Fließfähigkeit in einem schichtaufbauenden Verfahren verwendet werden kann.

Die Besonderheit besteht darin, dass die Fasern 240 in im Wesentlichen sphärische Pulver-Formkörper 218, die den Matrix-Werkstoff des herzustellenden Bauteils bilden, eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen
25 sind, wie das in Figur 5 angedeutet ist.

30 Für die Herstellung eines solchen Pulvers kommen die vorstehend beschriebenen Verfahren, d.h. das Sprühtrocknen, das Aufmahlen und das Schmelzsprühen mit geringfügiger Modifikation in Betracht:

Sprühtrocknen

Dieses Verfahren ist in Figur 6 schematisch dargestellt.

- 5 Es unterscheidet sich von dem vorstehend anhand Figur 3 beschriebenen Verfahren nur dadurch, dass in die flüssige Phase, wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch 320 neben Matrix-Mikropulver 322 versteifende oder verstärkende Fasern 340 eingerührt werden. Die
- 10 Teilchen des Matrix-Mikropulvers 20 haben Abmessungen, die wesentlich unter der Teilchengröße DP des herzustellenden Pulverteilchens 30 liegen. Die Faserlängen sind ebenfalls so gewählt, dass ihre mittlere Länge nicht über der mittleren zu erzielenden Korngröße
- 15 der Pulverteilchen liegt. Dabei ist im Verhältnis erneut auf eine gleichmäßige Durchmischung der Phasen zu achten.

Beim Versprühen der Suspension durch eine nicht näher dargestellte Düse bilden sich Matrix-Mikropulver und

- 20 Faser(n) enthaltende Tröpfchen 332 bilden. Die flüssige Phase 326, im Einzelnen die Oberflächenspannung dieser Phase garantiert eine im Wesentlichen sphärische Gestalt der Tröpfchen.

- 25 Wenn anschließend der flüchtige Anteil 326 der Tröpfchen 332 verdampft und/oder verdunstet, bleiben erneut im Wesentlichen sphärische Agglomerate 330 zurück. Diese Agglomerate 330 bilden die im späteren schichtaufbauenden Verfahren zu verwendenden Pulverpartikel. Dementsprechend
- 30 werden die Prozessparameter des Verfahrens so gewählt, dass die Partikel in der gewünschten Korngrößenverteilung erzeugt werden.

- Gute Ergebnisse mit dem Sprühtrocknen lassen sich dann
- 35 erzielen, wenn Mikropulver mit einer mittleren Korngröße

d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm verwendet werden.

5 Wenn Fasern eingerührt sind, sollen diese - wenn der Matrix-Werkstoff Kunststoff ist - vorzugsweise mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 µm, vorzugsweise von 40 bis 70 µm verwendet werden.

10 Bei metallischem Matrix-Werkstoff sind die Längen der Fasern in der Regel kürzer zu wählen. Ein vorteilhafter Bereich für die mittleren Faserlänge L50 liegt zwischen 10 bis 100 µm, vorzugsweise zwischen 10 bis 80 µm.

15 Vorteilhafter Weise werden die Prozessparameterso eingestellt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen mit einem mittleren Durchmesser D50 von 10 bis 70 µm entstehen.

20 Der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt wird vorteilhafter Weise durchgeführt wird, während die Tröpfchen durch eine Heizstrecke bewegt werden.

Aufmahlen:

25 Ein alternatives Verfahren - welches schematisch in Figur 7 dargestellt ist - besteht darin, dass ein Fasern, beispielsweise Carbonfasern 440 enthaltender Werkstoff, der beispielsweise als grobes Granulat 450 von etwa 3 mm
30 Korngröße oder Kantenlänge vorliegt, zu einem geeigneten Feinpulver aufgemahlen wird.

35 Dabei wird zunächst erneut das grobe Granulat 450 auf eine Temperatur gekühlt, die unter der Temperatur liegt, bei der eine Versprödung des Materials eintritt. Die Kühlung erfolgt beispielsweise durch flüssigen

Stickstoff. In diesem Zustand kann das grobe Granulat beispielsweise in einer Stiftmühle - durch 460 angedeutet - aufgemahlen werden. Das gemahlene Pulver wird schließlich in einem Sieb 480 - vorzugsweise in einem Windsichter - entsprechend einem zu erreichenden vorbestimmten Fraktionsspektrum gesichtet. Die zu verwendenden Pulverteilchen sind mit 430 bezeichnet.

Der Verfahrensschritt des Aufmahlens kann dabei erneut bei weiterer Kühlung erfolgen. Auch ein optionaler Glättprozess durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, kann nachgeschaltet werden.

15 Schmelzsprühen:

Auch die vorstehend beschriebene dritte Verfahrensvariante, nämlich das sogenannte Schmelzsprühen kann zur Herstellung von Pulver nach Figur 5 angewendet wird.

Im Unterschied zum vorstehend beschriebenen Verfahren wird in die aufgeschmolzene Schmelze aus Matrix-Material der Faseranteil eingerührt.

Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen erlauben die Verarbeitung sowohl von thermoplastischen Kunststoff-Materialien als auch von metallischen Materialien.

Es können auch unterschiedliche Materialien gemischt werden.

Wenn der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoffmaterial gebildet, werden die Fasern aus der Gruppe der Carbon- und/oder Glasfasern ausgewählt.

Die mittlere Korngröße der sphärischen Pulverteilchen sollgrundsätzlich nicht beschränkt sein. Gute Ergebnisse mit handelsüblichen Maschinen lassen sich jedenfalls dann erzielen, wenn die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 μm liegt. Die Fließfähigkeit eines solchen Pulvers lässt sich durch Homogenisierung der Größenverteilung noch steigern.

- 10 Wenn der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist, werden die Fasern vorzugsweise aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern ausgewählt. Bei einem solchen Pulver liegt die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen in der Regel auf einem niedrigeren Wert, beispielsweise im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80 μm .

Aus der Beschreibung wird klar, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Pulver zur Verwendung bei schichtaufbauenden Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, räumlichen Strukturen bzw. Formkörper herstellen lassen, deren mechanische und/oder thermische Eigenschaften bislang undenkbar waren.

So lässt sich der E-Modul von PEEK, wenn es mit 10, 20 bzw. 30 Vol% Carbonfasern verstärkt ist, die nach einem der beschriebenen Verfahren in die Pulverteilchen eingebracht oder mit diesen vermischt sind, auf 7, 13,5 bzw. 22,2 GPa steigern, während die Zugfestigkeit auf 136, 177 bzw. 226 MPa angehoben werden kann.

Wenn als Matrix-Werkstoff PA12 verwendet wird, ergibt sich mit einem Faseranteil von 10, 20 bzw. 30 Vol % eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie folgt: E-

Modul von 3,4 bzw. 6,6 bzw. 13,9 GPa; Zugfestigkeit von 66 bzw. 105 bzw. 128 Mpa.

5 Damit gelingt es erstmalig, - wie schematisch in den Figuren 8, 8A angedeutet, das schichtaufbauende Verfahren sinnvoll zur Herstellung von hohlen, komplex geformten, beispielsweise mehrfach gekrümmten Formkörpern 570 mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen
10 fachwerkartigen Verstrebungen 572 heran zu ziehen, wodurch nicht nur extrem leichte, sondern auch thermisch und mechanisch höchst belastbare Bauteile gefertigt werden können.

Selbstverständlich sind Abweichungen von den vorstehend
15 beschriebenen Ausführungsformen möglich, ohne den Grundgedanken der Erfindung zu verlassen. So können Nachbehandlungsschritte der einzelnen Pulver-Herstellungsverfahren auch für andere Verfahren angewandt werden. Der mittels Mikrokörper durchzuführende
20 Glättvorgang kann selbstverständlich auch bei den beiden alternativ beschriebenen Verfahren angewandt werden.

Die Erfindung schafft somit neue Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen
25 bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung. Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid
30 prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen vorliegenden Anteil, der von
35 einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder

verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-Werkstoff eingebettet sind.

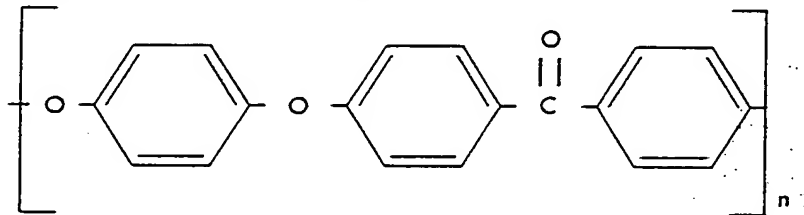
5

Ansprüche

5

1. Pulver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, zumindest mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18) vorliegenden Matrix-Anteil, der von einem aromatischen Polyetherketon, insbesondere einem Polyaryletherketon (PEEK)-Kunststoff mit der Repetiereinheit Oxy-1,4-Phenylene-Oxy-1,4-Phenylene-Carbonyl-1,4-Phenylene

20



gebildet ist.

2. Pulver, insbesondere nach Anspruch 1, für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, mit einem ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen (18; 118; 218; 330; 430) vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einem weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern (140; 240; 340; 440).

3. Pulver nach Anspruch 2, wobei der Volumenanteil der Fasern (140) bis zu 25%, vorzugsweise bis zu 15%, besonders bevorzugt bis zu 10% beträgt.
- 5 4. Pulver nach Anspruch 2, bei dem die Fasern (240; 340; 440) in den Matrix-Werkstoff (118; 330) eingebettet sind, vorzugsweise derart, dass sie im Wesentlichen vollständig vom Matrix-Werkstoff umschlossen sind.
- 10 5. Pulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der Fasern (240; 340; 440) größer als 15%, vorzugsweise größer als 25% ist.
- 15 6. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem thermoplastischen Kunststoff gebildet ist.
- 20 7. Pulver nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem höher vernetzten Polyamid, wie z.B. PA11 oder PA12 gebildet ist.
- 25 8. Pulver nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern von Carbon- und/oder Glasfasern gebildet sind.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 70 µm liegt.
10. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Matrix-Werkstoff von einem metallischen Werkstoff gebildet ist.

11. Pulver nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus der Gruppe der Keramik- und der Borfasern gewählt sind.

- 5 12. Pulver nach Anspruch 9 oder 10, wobei die mittlere Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise von 10 bis 80 µm liegt.

- 10 13. Pulver nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Länge L50 der Fasern (140; 240) maximal dem Wert der mittleren Korngröße d50 der sphärischen Pulverteilchen (118; 218; 330; 430) entspricht.

- 15 14. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren
20 (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen versteifende und/oder verstärkende Fasern
25 () eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

- a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (20; 320), wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingerührtem Matrix-Mikropulver
30 (22; 322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße und optional mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) mit einer Länge, die unter der Abmessung der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

35

b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und optional Fasern enthaltenden Tröpfchen (32; 332); und

5 c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen Anteils (26; 326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (30; 330) zurück bleiben.

15. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers,
 10 insbesondere nach einem der Ansprüche 2 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren),
 15 wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei in die aus einem metallischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (330) versteifende und/oder verstärkende Fasern (340) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

20 a) Erstellen einer Suspension mit in eine flüssige Phase (320), wie z.B. in ein Ethanol- oder ein Ethanol/Wasser-Gemisch eingerührtem Matrix-Mikropulver (322) mit einer wesentlich unter der Abmessung des herzustellenden Pulverteilchens liegenden Teilchengröße und mit verstärkenden und/oder versteifenden Fasern (340) mit einer Länge, die unter der Abmessung (DP) der herzustellenden Pulverteilchen liegt;

30 b) Versprühen der Suspension durch eine Düse zur Ausbildung von Matrix-Mikropulver und Fasern enthaltenden Tröpfchen (332); und

c) Verdampfen und/oder Verdunsten des flüchtigen Anteils (326) der Tröpfchen, wodurch im Wesentlichen sphärische Agglomerate (330) zurück bleiben.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem Mikropulver (22; 322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm und optional Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 20 bis 150 µm, vorzugsweise von 40 bis 70 µm verwendet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem Mikropulver (322) mit einer mittleren Korngröße d50 zwischen 3 und 10µm, vorzugsweise 5µm und Fasern (340) mit einer mittleren Länge L50 von 10 bis 100 µm, vorzugsweise von 10 bis 80 µm verwendet werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verprühen der Suspension derart erfolgt, dass im Wesentlichen sphärische Mikrotröpfchen (32; 332) mit einem mittleren Durchmesser d50 von 10 bis 70 µm entstehen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfungs- bzw. Verdunstungsschritt durchgeführt wird, während die Tröpfchen (32; 332) durch eine Heizstrecke bewegt werden.
20. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus einem thermoplastischen Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen (430) versteifende und/oder verstärkende Fasern (440) eingebettet sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

a) Kühlen von grobem Granulat (450) aus optional faserverstärktem Kunststoff unter eine Temperatur, bei der eine Versprödung des Matrix-Werkstoffs eintritt;

5

b) Aufmahlen des gekühlten Granulats; und

c) Sichten des aufgemahlene Gutes entsprechend einem vorbestimmten Fraktionsspektrum.

10

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Aufmahleus mittels einer Stiftmühle (460) erfolgt.

15

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Aufmahleus bei weiterer Kühlung erfolgt.

20

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt des Sichtens mittels eines Windsichters (480) erfolgt.

25

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das aufgemahlene Gut einer Glättbehandlung, beispielsweise durch Einbettung oder Anlagerung von Mikro- bzw. Nanopartikeln, wie z.B. Aerosil, unterzogen wird.

30

25. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit im Wesentlichen sphärischen Pulverteilchen zur Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, wobei optional in die aus

35

einem Matrix-Werkstoff bestehenden Pulverteilchen ()
versteifende und/oder verstärkende Fasern () eingebettet
sind, mit folgenden Verfahrensschritten:

- 5 a) Aufschmelzen des Matrix-Werkstoffs;
 - b) optional Einrühren der Fasern in die Schmelze;
 - c) Verblasen der optional die Fasern enthaltenden
10 Schmelze durch eine Düse zur Ausbildung von optional
Fasern enthaltenden Tröpfchen; und
 - d) Leiten der Tröpfchen durch eine Kühlstrecke.
-
- 15 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet,
dass die Zerstäubung der Schmelze in einem Heißgasstrahl
erfolgt.
 - 20 27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, gekennzeichnet
durch den weiteren Verfahrensschritt des Sichtens der
Pulverteilchen entsprechend einem vorbestimmten
Fraktionsspektrum.
 - 25 28. Verfahren zur Herstellung von räumlichen Strukturen
bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren
(pulverbasiertes generative rapid prototyping Verfahren),
wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-Sintern)- oder
der Laser-Schmelz-Technologie, unter Verwendung eines
Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
 - 30 29. Formkörper erhältlich durch ein schichtaufbauendes
Verfahren (pulverbasiertes generative rapid prototyping
Verfahren), wie z.B. nach der SLS (selektives Laser-
Sintern)- oder der Laser-Schmelz-Technologie, unter
35 Verwendung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis
13.

30. Formkörper nach Anspruch 29, mit innenliegenden, vorzugsweise dreidimensionalen fachwerkartigen Verstrebungen.

Zusammenfassung

5

Beschrieben werden Plver für die Verwendung bei der Herstellung von räumlichen Strukturen bzw. Formkörpern mittels schichtaufbauender Verfahren, sowie Verfahren zu deren wirtschaftlicher Herstellung. Die Pulver haben die Besonderheit, dass sie einerseits über ein gutes Fließverhalten verfügen, und gleichzeitig so beschaffen sind, dass der mit dem Pulver im rapid prototyping hergestellte Formkörper erheblich verbesserte mechanische und/oder thermische Eigenschaften hat. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung hat das Pulver einen ersten in Form von im Wesentlichen sphärischen Pulverteichen vorliegenden Anteil, der von einem Matrix-Werkstoff gebildet ist, und zumindest einen weiteren Anteil in Form von versteifenden und/oder verstärkenden Fasern, die vorzugsweise in den Matrix-Werkstoff eingebettet sind.